



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105132844 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201510641385. 4

(22) 申请日 2015. 09. 30

(71) 申请人 北京航空航天大学

地址 100191 北京市海淀区学院路 37 号

(72) 发明人 贾丽娜 张虎 郭跃岭

(51) Int. Cl.

C22F 3/00(2006. 01)

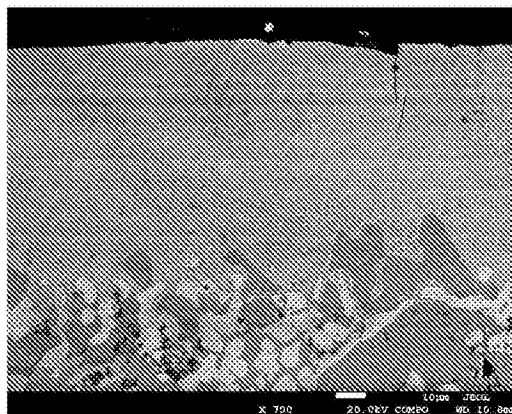
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

### (54) 发明名称

一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法

### (57) 摘要

本发明公开一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,属于超高温合金材料领域。本发明利用激光熔化设备,通过合理的预热和熔化工艺参数设置,在氩气的保护下,将高能激光束作用于 Nb-Si 基多元合金试样表面,使得合金表面熔化和快速凝固,生成一层组织细小、均匀且致密的表面重熔层,从而通过细化组织改善了 Nb-Si 基多元合金的高温抗氧化性。本发明通过增加预热工序,有效克服了脆性合金在快速凝固过程中容易产生裂纹的现象,同时表面重熔层与基体以冶金方式结合,服役过程中不容易脱落,实用性较强。



1. 一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,其特征在于,制备过程包括以下步骤:

- (1) 以一定原子比的 Nb-Si 基多元合金元素为合成原料,制备 Nb-Si 基多元合金试样;
- (2) 将 Nb-Si 基多元合金试样固定在工作台上,密封装置抽真空后充入保护气体进行气氛保护;
- (3) 激光束按照预先设定的扫描路径和工艺参数,对 Nb-Si 基多元合金试样表面进行预热扫描;
- (4) 预热结束后,修改工艺参数,使激光束按照预先设定的扫描路径对 Nb-Si 基多元合金表面进行扫描,合金表面熔化并凝固,形成重熔层;
- (5) 关闭系统,待部件冷却至室温时取出,整个制备过程是在保护气氛中进行的;
- (6) 将未经表面重熔处理和经激光表面重熔处理的样品置于氧化铝坩埚中,再放入高温电阻炉中进行静态氧化实验,所有试样在氧化试验之前都将精确的测量尺寸;
- (7) 氧化试验结束后,利用扫描电镜观察氧化后试样的截面,比较未经表面重熔处理和经过激光表面重熔处理样品的抗氧化性能的差异。

2. 根据权利要求 1 所述的一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,其特征在于,步骤 (1) 中所选用的 Nb-Si 基多元合金由非自耗真空电弧熔炼制备而得。

3. 根据权利要求 1 所述的一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,其特征在于,步骤 (3) 中,表面重熔之前,利用激光束对试样表面进行预热,具体的预热参数:激光器功率 250 ~ 400W,扫描速度 1500 ~ 2000mm/s,扫描间距 0.10 ~ 0.25mm,扫描次数 5 ~ 10 次。

4. 根据权利要求 1 所述的一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,其特征在于,步骤 (4) 中,利用高能激光束辐照试样表面,使合金表面熔化,产生重熔层,熔化参数:激光器功率 350 ~ 500W,扫描速度 100 ~ 300mm/s,扫描间距 0.05 ~ 0.15mm,扫描次数 1 ~ 2 次。

5. 根据权利要求 1 所述的一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,其特征在于,所述的 Nb-Si 基多元合金成分以原子百分比计为 Nb-16Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf。

6. 根据权利要求 1 所述的一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,其特征在于,所述的 Nb-Si 基多元合金成分以原子百分比计为 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf。

7. 根据权利要求 1 所述的一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,其特征在于,所述的 Nb-Si 基多元合金成分以原子百分比计为 Nb-20Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf。

8. 根据权利要求 1 所述的一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,其特征在于,所述的 Nb-Si 基多元合金成分以原子百分比计为 Nb-22Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf。

9. 根据权利要求 1 所述的一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,其特征在于,步骤 (6) 中,利用短时高温氧化实验评价试样的抗氧化性,氧化实验参数为:温度 1250℃、保温 2h。

10. 根据权利要求 1-9 任一种方法所得到的激光表面重熔 Nb-Si 基多元合金,其特征在于,冷却到室温得到的表面重熔层组织由细小的 Nb<sub>SS</sub>固溶体和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>强化相组成,相尺寸 <1 μm,分布均匀,致密度高,裂纹含量少,且表面重熔层与基体合金结合性较好。

## 一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于超高温合金材料领域,涉及一种改善超高温合金的高温抗氧化性的方法,特别涉及一种利用激光表面重熔技术改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法。

### 背景技术

[0002] 随着航空飞行器向着长航时、高航速、高适航性以及高安全性的方向发展,对航空发动机的要求也越来越高,反映在发动机的具体指标上就是更高的推重比、更长的大修周期。发动机推重比和工作效率的提高,对最为核心的发动机叶片材料的性能要求也随之而提高。目前广泛应用于航空发动机涡轮叶片的是镍基合金,具有优异的强度、韧性、抗氧化性和疲劳性能等综合性能,然而随着推重比的进一步增加,镍基高温合金的使用温度已经超过 1100℃,达到了合金熔点的 80%以上,这严重制约着航空发动机性能的进一步提升,因而有必要研发承温能力更强的新型高温结构材料。

[0003] Nb-Si 基超高温合金,也称 Nb-Si 基自生复合材料,具有高熔点 (>1750℃)、低密度 (6.6-7.2g/cm<sup>3</sup>)、良好的高温强度及一定的断裂韧性、疲劳性能和可加工等优点,成为极具竞争力的新型高温结构材料之一。Nb-Si 基合金主要由 Nb 基固溶体 (Nb<sub>SS</sub>) 和金属间化合物 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>构成的。根据复合材料的设计原理,Nb<sub>SS</sub>提供室温塑性和韧性,Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相提供高温强度和抗氧化性能。同时,向合金中添加 Ti、Cr、Al 和 Hf 等合金元素而形成 Nb-Si 基多元合金,可以进一步提高其室温韧性、高温强度和抗氧化性等综合性能。

[0004] 虽然 Nb-Si 基多元合金具有优异的力学性能,但其在高温条件下较差的抗氧化性能是制约该合金实际应用的一大瓶颈。现阶段采用的提高 Nb-Si 基多元合金的抗氧化性能的方法为添加合金化元素和使用抗氧化涂层。添加 Cr、Ti 和 Hf 等元素可提高合金的高温抗氧化性,但不利于合金的高温力学性能的提高;抗氧化涂层(如 Mo-Si-B 涂层)可在一定程度上提高合金的抗氧化性,但因涂层与合金属于异质结合,存在剥落的风险。因此,仍需继续研发一种有效改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,以保证作为航空发动机叶片材料的 Nb-Si 基多元合金在服役过程中的可靠性。

### 发明内容

[0005] 本发明正是针对 Nb-Si 基多元合金在高温条件下氧化性较差的问题,在兼顾力学性能的前提下,提供了一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法。利用高能激光束使 Nb-Si 基多元合金表面熔化,快速凝固后形成细小、均匀的合金组织,高温环境中能够抑制外界氧向合金内部扩散,从而通过组织细化提高合金的高温抗氧化性,且所形成表面重熔层与合金成分相同,并以冶金方式结合,服役过程中不容易剥落。同时,由于 Nb-Si 基多元合金韧性较差,快速凝固条件下容易产生裂纹,本发明采用低能量密度条件下的激光束对合金进行预热,可有效抑制裂纹的产生,以保证合金表面重熔层的致密性。

[0006] 本发明提供了一种改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 以一定原子比的 Nb-Si 基多元合金元素为合成原料,制备 Nb-Si 基多元合金试

样；

[0008] (2) 将 Nb-Si 基多元合金试样固定在工作台上,密封装置抽真空后充入保护气体进行气氛保护；

[0009] (3) 激光束按照预先设定的扫描路径和工艺参数,对 Nb-Si 基多元合金试样表面进行预热扫描；

[0010] (4) 预热结束后,修改工艺参数,使激光束按照预先设定的扫描路径对 Nb-Si 基多元合金表面进行扫描,合金表面熔化并凝固,形成重熔层；

[0011] (5) 关闭系统,待部件冷却至室温时取出,整个制备过程是在保护气氛中进行的；

[0012] (6) 将未经表面重熔处理和经激光表面重熔处理的样品置于氧化铝坩埚中,再放入高温电阻炉中静态氧化实验,所有试样在氧化试验之前都将精确的测量尺寸；

[0013] (7) 氧化试验结束后,利用扫描电镜观察氧化后试样的截面,比较未经表面重熔处理和经过激光表面重熔处理样品的抗氧化性能的差异。

[0014] 步骤(1)中所选用的 Nb-Si 基多元合金由非自耗真空电弧熔炼制备而得。

[0015] 步骤(3)中,表面重熔之前,利用激光束对试样表面进行预热,具体的预热参数:激光器功率 250 ~ 400W,扫描速度 1500 ~ 2000mm/s,扫描间距 0.10 ~ 0.25mm,扫描次数 5 ~ 10 次。

[0016] 步骤(4)中,利用高能激光束辐照试样表面,使合金表面熔化,产生重熔层,熔化参数:激光器功率 350 ~ 500W,扫描速度 100 ~ 300mm/s,扫描间距 0.05 ~ 0.15mm,扫描次数 1 ~ 2 次。

[0017] 所述的 Nb-Si 基多元合金成分以原子百分比计为 Nb-16Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf。

[0018] 所述的 Nb-Si 基多元合金成分以原子百分比计为 Nb-18Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf。

[0019] 所述的 Nb-Si 基多元合金成分以原子百分比计为 Nb-20Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf。

[0020] 所述的 Nb-Si 基多元合金成分以原子百分比计为 Nb-22Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf。

[0021] 步骤(6)中,利用短时高温氧化实验评价试样的抗氧化性,氧化实验参数为:温度 1250℃、保温 2h。

[0022] 制备获得的激光表面重熔 Nb-Si 基多元合金,冷却到室温得到的表面重熔层组织由细小的 Nb<sub>SS</sub>固溶体和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>强化相组成,相尺寸 <1 μm,分布均匀,致密度高,裂纹含量少,且表面重熔层与基体合金结合性较好。

[0023] 本发明的特点是：

[0024] (1) 本发明合金母锭制备简单,即通过非自耗电弧熔炼技术制得不同成分的 Nb-Si 基多元合金。

[0025] (2) 本发明针对室温韧性较差的 Nb-Si 基多元合金,采用简单易行的预热步骤,有效控制快速凝固过程中裂纹的产生,从而得到致密的表面重熔层；

[0026] (3) 本发明中所制备的激光表面重熔层与基体以冶金方式结合,服役过程中不容易剥落,实用性强。

[0027] (4) 本发明所用方法简单实用,在兼顾力学性能的前提下,使得 Nb-Si 基多元合金的短时高温抗氧化性提高了 8 倍以上。此外,本发明还可以推广到其他超高温合金材料领域。

**附图说明：**

- [0028] 附图 1 Nb-16Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金 XRD 图谱；
- [0029] 附图 2 Nb-16Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金未经本发明处理,氧化前后的扫描电镜图片；
- [0030] 附图 3 Nb-16Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金经过本发明处理,氧化前后的扫描电镜图片；
- [0031] 附图 4 Nb-20Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金 XRD 图谱；
- [0032] 附图 5 Nb-20Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金经过本发明处理后的扫描电镜图片。

**具体实施方式**

[0033] 以下结合实例对本发明做进一步阐述,但本发明并不局限于具体实施例。

**[0034] 实施例 1**

[0035] 利用激光表面重熔技术改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性,使用的激光熔化系统主要包括: Nd-YAG 激光器、计算机系统和氩气气氛保护装置,步骤如下:

[0036] 1. 以 Nb、Si、Ti、Cr、Al、Hf 为合成原料,利用真空非自耗电弧熔炼技术得到 Nb-16Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金母锭,利用线切割切取试样,并将试样表面磨光,清洗后吹干备用;

[0037] 2. 将 Nb-16Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金试样固定在工作台上,首先将密封的成形腔抽成真空状态,然后充入高纯氩气(99.99%)进行保护;

[0038] 3. 激光束按照预先设定的扫描路径和参数,对 Nb-16Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金试样表面进行预热扫描,具体的预热参数:激光器功率 300W,扫描速度 1800mm/s,扫描间距 0.20mm,扫描次数 8 次;

[0039] 4. 激光束按照预先设定的扫描路径和参数,对 Nb-16Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金试样表面进行扫描,试样表面熔化并凝固,形成重熔层,具体的重熔参数:激光器功率 400W,扫描速度 100mm/s,扫描间距 0.10mm,扫描次数 1 次;

[0040] 5. 关闭系统,待部件冷却至室温时取出,整个制备过程是在保护气氛中进行的;

[0041] 6. 将未经表面重熔处理和经激光表面重熔处理的样品置于氧化铝坩埚中,再放入高温电阻炉中进行 1250℃、2h 的静态氧化实验,所有试样在氧化试验之前都将精确的测量尺寸;

[0042] 7. 氧化试验结束后,利用扫描电镜观察氧化后试样的截面,比较未经表面重熔处理和经过激光表面重熔处理样品的抗氧化性能的差异。

[0043] 由附图 1 可以看出,激光表面重熔 Nb-16Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金的表面重熔组织主要由 Nb<sub>SS</sub> 固溶体和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 两相组成。浅色相为 Nb<sub>SS</sub> 固溶体,深色相为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相。

[0044] 由附图 2 和附图 3 可以看出,在 1250℃ 条件下氧化 2h 后,未经激光表面重熔处理合金试样的氧化损失厚度约为 67.3 μm(附图 2),而激光表面重熔处理合金的氧化损失厚度为 7.9 μm(附图 3),表明激光表面重熔处理技术能够使 Nb-Si 基多元合金的高温抗氧化性提升了 8 倍以上。

**[0045] 实施例 2**

[0046] 利用激光表面重熔技术改善 Nb-Si 基多元合金高温抗氧化性,使用的激光熔化系

统主要包括：Nd-YAG 激光器、计算机系统和氩气气氛保护装置，步骤如下：

[0047] 1. 以 Nb、Si、Ti、Cr、Al、Hf 为合成原料，利用真空非自耗电弧熔炼技术得到 Nb-20Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金母锭，利用线切割切取试样，并将试样表面磨光，清洗后吹干备用；

[0048] 2. 将 Nb-20Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金试样固定在工作台上，首先将密封的成形腔抽成真空状态，然后充入高纯氩气（99.99%）进行保护；

[0049] 3. 激光束按照预先设定的扫描路径和参数，对 Nb-20Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金试样表面进行预热扫描，具体的预热参数：激光器功率 300W，扫描速度 1800mm/s，扫描间距 0.20mm，扫描次数 8 次；

[0050] 4. 激光束按照预先设定的扫描路径和参数，对 Nb-20Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金试样表面进行扫描，试样表面熔化并凝固，形成重熔层，具体的重熔参数：激光器功率 400W，扫描速度 100mm/s，扫描间距 0.10mm，扫描次数 1 次；

[0051] 5. 关闭系统，待部件冷却至室温时取出，整个制备过程是在保护气氛中进行的；

[0052] 6. 将未经表面重熔处理和经激光表面重熔处理的样品置于氧化铝坩埚中，再放入高温电阻炉中进行 1250℃、2h 的静态氧化实验，所有试样在氧化试验之前都将精确的测量尺寸；

[0053] 7. 氧化试验结束后，利用扫描电镜观察氧化后试样的截面，比较未经表面重熔处理和经过激光表面重熔处理样品的抗氧化性能的差异。

[0054] 由附图 4 和附图 5 可以看出，激光表面重熔 Nb-20Si-24Ti-2Cr-2Al-2Hf 合金的表面重熔层致密度高，裂纹、气孔和空隙等缺陷较少。Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相的尺寸极其细小（<1 μm），达到纳米相级别，而且两相分布均匀，呈现明显的快速凝固组织特征。

[0055] 以上所述仅为本发明的优选实施例，并非因此限制本发明的专利范围，凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构或等效流程变换，或直接或间接运用在其他相关的技术领域，均同理包括在本发明的专利保护范围内。

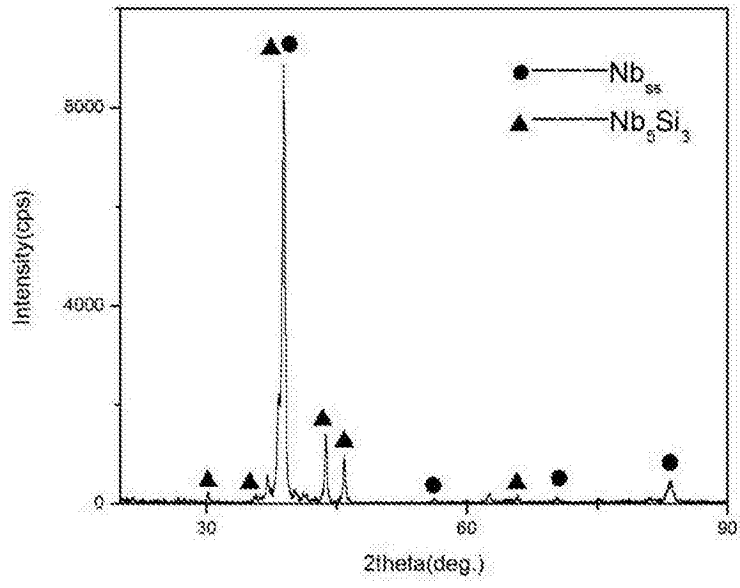


图 1

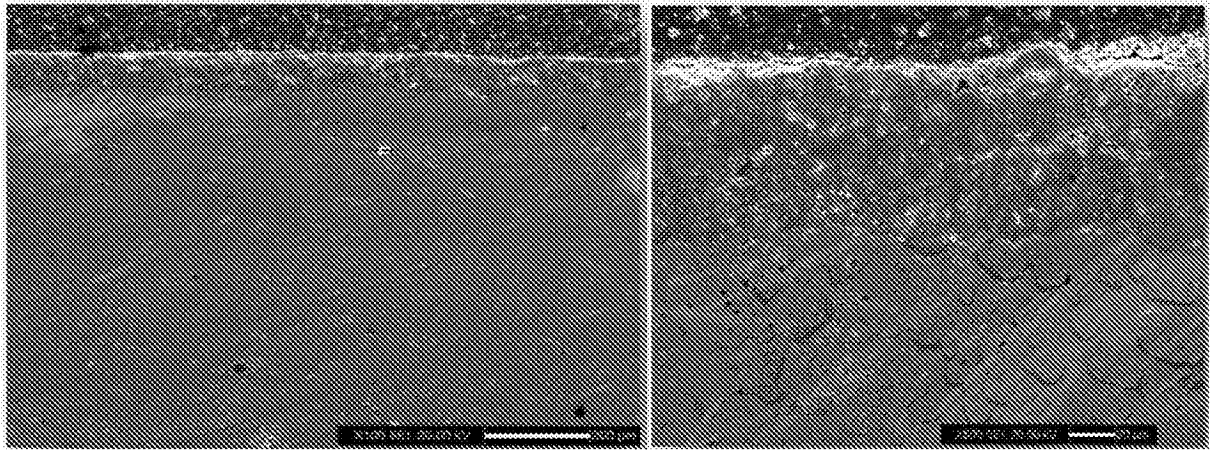


图 2

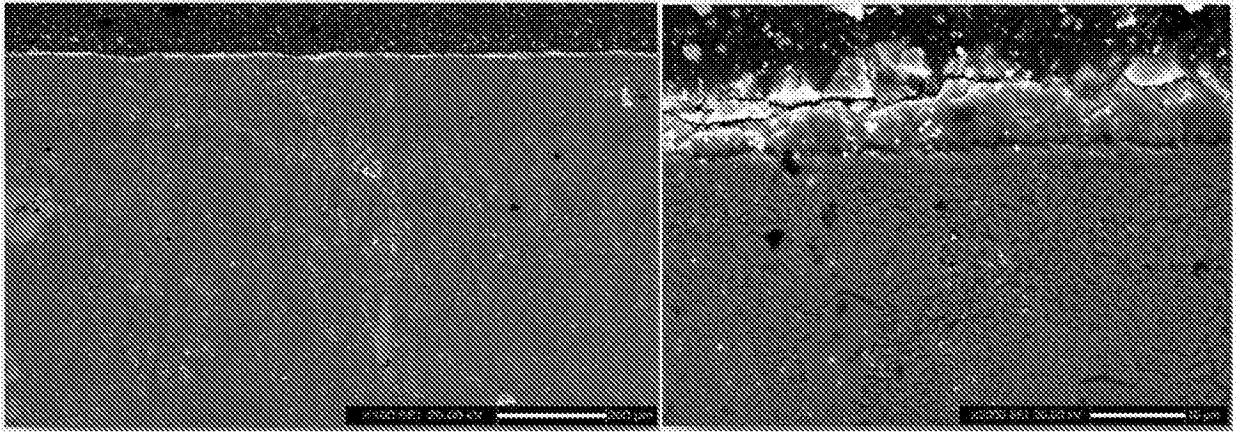


图 3

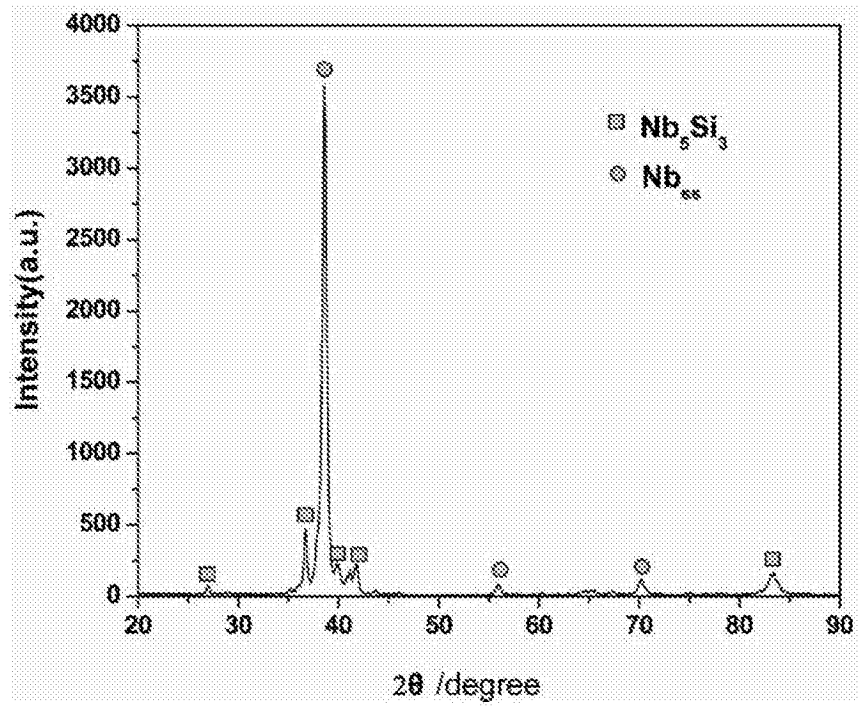


图 4



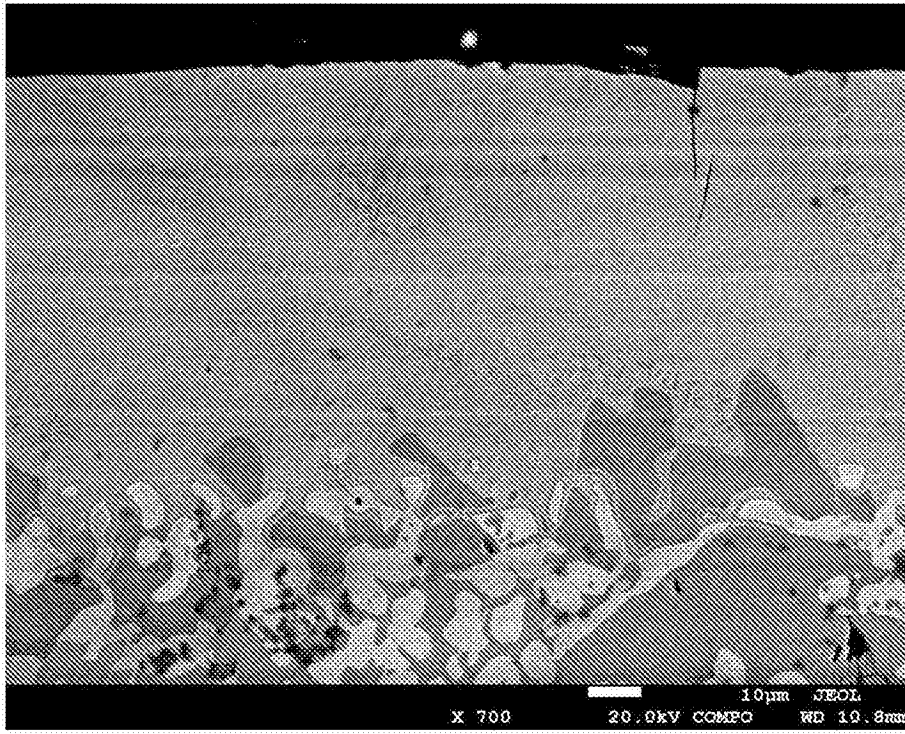


图 5